

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-189892

(43)Date of publication of application : 08.07.1992

(51)Int.Cl.

C09K 11/00

H05B 33/10

H05B 33/14

(21)Application number : 02-317939

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 26.11.1990

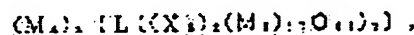
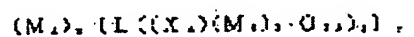
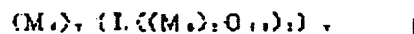
(72)Inventor : YAMASE TOSHIHIRO

## (54) PRODUCTION OF ELECTROLUMINESCENT LAYER

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a uniform thin-film electroluminescent layer having large area at a low cost with relatively simple means by mixing a solution of a polyacid with a compound soluble in the solution to precipitate a compound having electroluminescent property and depositing the precipitate on a substrate.

CONSTITUTION: A solution of a polyacid is added with a solution of barium chloride, calcium chloride, etc., soluble in the polyacid solution to precipitate a polyacid compound having electroluminescent property and expressed preferably by formula I to formula III (MA is 1-3 valent metal; L is Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm or Yb; MB is W, Mo, V, Nb or Ta; XA and XB are 3-5 valent element; x and y are positive integers determined to get the total valence number of zero). The precipitate is deposited on a substrate to obtain the objective electroluminescent layer.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Best Available Copy

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-189892

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

C 09 K 11/00  
H 05 B 33/10  
33/14

識別記号

F

庁内整理番号

6917-4H  
8815-3K  
8815-3K

⑬ 公開 平成4年(1992)7月8日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全7頁)

⑭ 発明の名称 電場発光層の製造方法

⑮ 特 願 平2-317939

⑯ 出 願 平2(1990)11月26日

⑰ 発 明 者 山 瀬 利 博 神奈川県横浜市旭区若葉台4-13-905

⑱ 出 願 人 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

⑲ 代 理 人 弁理士 大井 正彦

明 細 書

1. 発明の名称

電場発光層の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 電場発光特性を有する電場発光層の製造方法であって、

ポリ酸化合物Aの溶液に、この溶液に溶解する化合物を加えることにより、電場発光特性を有するポリ酸化合物Bを析出させて支持体上に沈着させることを特徴とする電場発光層の製造方法。

(2) 請求項1に記載の方法において、電場発光層を構成するポリ酸化合物Bが、下記一般式(1)~(3)のいずれかで表されるものであることを特徴とする電場発光層の製造方法。

一般式(1):  $(M_x)_n [L((M_y)_n O_{(n-1)})_2]$

一般式(2):  $(M_x)_n [L((X_z)(M_y)_n O_{(n-1)})_2]$

一般式(3):  $(M_x)_n [L((X_z)_n (M_y)_n O_{(n-1)})_2]$

(一般式(1)~(3)において、

M<sub>x</sub>は、1価、2価または3価の金属を表し、

Lは、Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu,

Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Ybのいずれかの金属を表し、

M<sub>y</sub>は、W, Mo, V, Nd, Taのいずれかの金属を表し、

X<sub>z</sub>およびX<sub>n</sub>は、3価、4価または5価の価数を取り得る元素を表し、

xおよびyは、一般式(1)~(3)のそれぞれにおいて、全体としての価数が0になるように決められる正の整数を表す。]

(3) 請求項2に記載の方法において、

M<sub>x</sub>が、Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Cu, Biのいずれかの金属を表し、

Lが、Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Ybのいずれかの金属を表し、

M<sub>y</sub>が、WまたはMoを表し、

X<sub>z</sub>が、Si, Ge, P, Asのいずれかの元素を表し、

X<sub>n</sub>が、PまたはAsを表し、

xおよびyが、一般式(1)~(3)のそれぞれにおいて全体としての価数が0になるように決められる正の整数を表すことを特徴とする電場発光層の製造方法。

### 3 発明の詳細な説明

#### (産業上の利用分野)

本発明は、電場発光層の製造方法に関し、詳しくは、電場発光特性を有するポリ酸化合物からなる電場発光層の製造方法に関する。

#### (従来の技術)

平面型の表示デバイスとして有用な電場発光ディスプレイは、電場発光層を備えた電場発光素子を用いて構成される。

かかる電場発光層の製造方法としては、従来、以下の方法が知られている。

① 電子ビーム蒸着法、抵抗加熱蒸着法、スパッタリング法、原子層エピタキシ法、有機金属化学気相成長法、分子線エピタキシ法等の気相堆積法により、薄膜型の電場発光層を製造する方法。

② 電場発光蛍光体を、有機物質からなる誘電

体中に分散させるか、または低融点ガラス中に混合すること等により、分散型の電場発光層を製造する方法。

(発明が解決しようとする課題)

しかし、前記①のように気相堆積法により薄膜型の電場発光層を製造する方法では、製造装置が高価であるため製造コストの上昇を招く不利があり、しかも大面積で厚さの均一な薄膜を形成することが困難である問題がある。

また、気相堆積法の中でも、特に、電子ビーム蒸着法では、膜中にクラスターが生じやすい問題があり、スパッタリング法では、スパッタリング用ガスイオンによって膜が損傷されやすく、そのため膜の均一性が低下したり、劣化の原因となりやすい。

一方、前記②のように分散型の電場発光層を製造する方法では、薄膜化が困難であり、そのため電場発光層を十分な輝度で発光させるために必要な印加電圧が高くなり、その結果駆動電源の電圧負担が増大する問題がある。

また、電場発光層を構成するポリ酸化合物Bが、下記一般式(1)~(3)のいずれかで表されるものであることを特徴とする。

一般式(1):  $(M_A)_x \cdot [L((M_B)_x O_x)]_y$  ,

一般式(2):  $(M_A)_x \cdot [L((X_A)(M_B)_{x-1} O_{x-1})]_y$  ,

一般式(3):  $(M_A)_x \cdot [L((X_A)_2(M_B)_{x-2} O_{x-2})]_y$  ,

(一般式(1)~(3)において、 $M_A$ は、1価、2価または3価の金属を表し、Lは、Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Ybのいずれかの金属を表し、 $M_B$ は、W, Mo, V, Nb, Taのいずれかの金属を表し、 $X_A$ および $X_B$ は、3価、4価または5価の価数を取り得る元素を表し、xおよびyは、一般式(1)~(3)のそれぞれにおいて、全体としての価数が0になるように決められる正の整数を表す。)

さらに、前記一般式(1)~(3)において、 $M_A$ が、Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Cu, Biのいずれかの金属を表し、Lが、Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Ybのい

そこで、本発明の目的は、比較的簡単な方法であって、大面積で均一な薄膜の電場発光層を低コストで製造することができる方法を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

以上の目的を達成するために、本発明者らが鋭意研究を重ねたところ、ポリ酸化合物Aの溶液中に、この溶液に溶解する化合物を加えることにより、電場発光特性を有するポリ酸化合物Bを析出させて支持体上に沈着させる方法によれば、低コストの製造装置を用いて、大面積で、均一な厚さで、薄膜の電場発光層を製造することができることを見出して、本発明を完成するに至ったものである。

そこで、本発明の電場発光層の製造方法は、電場発光特性を有する電場発光層の製造方法であって、ポリ酸化合物Aの溶液に、この溶液に溶解する化合物を加えることにより、電場発光特性を有するポリ酸化合物Bを析出させて支持体上に沈着させることを特徴とする。

れかの金属を表し、 $M_a$ が、WまたはMoを表し、 $X_a$ が、Si、Ge、P、Asのいずれかの元素を表し、 $X_b$ が、PまたはAsを表し、 $x$ および $y$ が、一般式(1)~(3)のそれぞれにおいて全体としての価数が0になるように決められる正の整数を表すことを特徴とする。

以下、本発明を具体的に説明する。

本発明においては、まず、ポリ酸化合物Aを溶媒に溶解させて当該ポリ酸化合物Aの溶液を調製する。

次に、上記ポリ酸化合物Aの溶液に、この溶液に溶解する化合物（以下「析出用化合物」と称する）を加えることにより、電場発光特性を有するポリ酸化合物Bを析出させて支持体上に沈着させ、電場発光層を製造する。

具体的に説明すると、容器中に原料となるポリ酸化合物Aの溶液を入れ、この容器内の底部に支持体をその上面が電場発光層の形成面となるように配置する。この状態でこの溶液中に析出用化合物の溶液を静かに攪拌しながら加え、その後しば

らく静置すると、この静置期間中において、ポリ酸化合物Aの構成原子の一部が析出用化合物の構成原子と置換され、その結果、ポリ酸化合物Aとは別の電場発光特性を有するポリ酸化合物Bが析出するようになり、この析出したポリ酸化合物Bが容器内の底部に配置された支持体の表面に沈着して、大面積で、均一な厚さで、薄層の電場発光層が形成される。

電場発光層を構成するポリ酸化合物Bとしては、それぞれ下記一般式(1)~(3)で表されるいずれかのものであることが好ましい。

一般式(1):  $(M_a)_x \{ L \{ (M_b)_y O_{1/2} \}_2 \}$ ,

一般式(2):  $(M_a)_x \{ L \{ (X_a)(M_b)_y O_{1/2} \}_2 \}$ ,

一般式(3):  $(M_a)_x \{ L \{ (X_b)(M_b)_y O_{1/2} \}_2 \}$ ,

前記 $M_a$ は、1価、2価または3価の金属を表すが、これらの中でも、特に、Li、Na、K、Rb、Cs、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Cu、Biのいずれかが好ましく、さらには、Mg、Ca、Sr、Baのいずれかが好ましい。

前記Lは、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、E

u、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Ybのいずれかの金属を表すが、特に、Eu、Sm、Tb、Dy、Prのいずれかが好ましい。

前記 $M_b$ は、W、Mo、V、Nd、Taのいずれかの金属を表すが、これらの中でも特に、WまたはMoが好ましく、さらには、Wが好ましい。

前記 $X_a$ および $X_b$ は、3価、4価または5価の価数をとり得る元素を表すが、これらの中でも特に、 $X_a$ としては、Si、Ge、P、Asのいずれかの元素が好ましく、さらにはSiが好ましく、 $X_b$ としては、PまたはAsが好ましく、さらにはPが好ましい。

前記 $x$ および $y$ は、前記一般式(1)~(3)のそれぞれにおいて、全体としての価数が0になるように決められる正の整数を表す。

前記一般式(1)~(3)の中でも、特に、一般式(1)で表されるポリ酸化合物が好ましい。

また、特に、 $M_a$ がMg、Ca、Sr、Baのいずれかであり、 $M_b$ がWであり、 $X_a$ がSiであり、 $X_b$ がPであり、LがEu、Sm、Tb、

Dy、Prのいずれかであるポリ酸化合物である場合には、さらに優れた発光特性を有する電場発光層が得られる。

前記一般式(1)~(3)において、構成要素のLは、いわゆる希土類元素であって、しばしば発光物質における発光中心として用いられているが、このLはポリ酸化合物を構成するその他の原子等の影響を受けにくいために、当該希土類元素の種類を選択することによって、当該希土類元素に特徴的な種々の発光特性が得られる。

前記一般式(1)~(3)で表されるポリ酸化合物の具体例を以下に掲げる。なお、本発明は、これらの例示化合物によって限定されるものではない。

例示化合物1 Ba, (Eu(W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>),<sub>2</sub>),  
 例示化合物2 Sr, (Eu(W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>),<sub>2</sub>),  
 例示化合物3 Ca, (Eu(W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>),<sub>2</sub>),  
 例示化合物4 Mg, (Eu(W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>),<sub>2</sub>),  
 例示化合物5 Li, (Eu(W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>),<sub>2</sub>),  
 例示化合物6 Na, (Eu(W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>),<sub>2</sub>),  
 例示化合物7 K, (Eu(W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>),<sub>2</sub>),  
 例示化合物8 Cu, (Eu(W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>),<sub>2</sub>),  
 例示化合物9 Bi, (Eu(W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>),<sub>2</sub>),  
 例示化合物10 Ba, (Sm(W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>),<sub>2</sub>),  
 例示化合物11 Ba, (Tb(W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>),<sub>2</sub>),  
 例示化合物12 Ba, (Dy(W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>),<sub>2</sub>),  
 例示化合物13 Ba, (Pr(W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>),<sub>2</sub>),  
 例示化合物14 Ba, (Ho(W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>),<sub>2</sub>),  
 例示化合物15 Ba, (Er(W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>),<sub>2</sub>),  
 例示化合物16 Ba, (Tm(W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>),<sub>2</sub>),  
 例示化合物17 Ba, (Yb(W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>),<sub>2</sub>),  
 例示化合物18 Ba, (Ce(W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>),<sub>2</sub>),  
 例示化合物19 Ba, (Nd(W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>),<sub>2</sub>),  
 例示化合物20 Ba, (Eu(Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>),<sub>2</sub>),

例示化合物21 Sr, (Eu(Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>),<sub>2</sub>),  
 例示化合物22 Ca, (Eu(Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>),<sub>2</sub>),  
 例示化合物23 Ba, (Sm(Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>),<sub>2</sub>),  
 例示化合物24 Ba, (Tb(Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>),<sub>2</sub>),  
 例示化合物25 Ba, (Dy(Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>),<sub>2</sub>),  
 例示化合物26 Ba, (Eu(SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>),<sub>2</sub>),  
 例示化合物27 Sr, (Eu(SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>),<sub>2</sub>),  
 例示化合物28 Ca, (Eu(SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>),<sub>2</sub>),  
 例示化合物29 Mg, (Eu(SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>),<sub>2</sub>),  
 例示化合物30 Cu, (Eu(SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>),<sub>2</sub>),  
 例示化合物31 Ba, (Sm(SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>),<sub>2</sub>),  
 例示化合物32 Ba, (Tb(SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>),<sub>2</sub>),  
 例示化合物33 Ba, (Dy(SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>),<sub>2</sub>),  
 例示化合物34 Ba, (Eu(SiMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>),<sub>2</sub>),  
 例示化合物35 Sr, (Eu(SiMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>),<sub>2</sub>),  
 例示化合物36 Ca, (Eu(SiMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>),<sub>2</sub>),  
 例示化合物37 Mg, (Eu(SiMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>),<sub>2</sub>),  
 例示化合物38 Cu, (Eu(SiMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>),<sub>2</sub>),  
 例示化合物39 Ba, (Sm(SiMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>),<sub>2</sub>),  
 例示化合物40 Ba, (Tb(SiMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>),<sub>2</sub>),

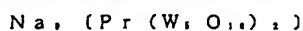
例示化合物41 Ba, (Dy(SiMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>),<sub>2</sub>),  
 例示化合物42 Ba, (Eu(GeW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>),<sub>2</sub>),  
 例示化合物43 Sr, (Eu(GeW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>),<sub>2</sub>),  
 例示化合物44 Ca, (Eu(GeW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>),<sub>2</sub>),  
 例示化合物45 Ba, (Sm(GeW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>),<sub>2</sub>),  
 例示化合物46 Ba, (Tb(GeW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>),<sub>2</sub>),  
 例示化合物47 Ba, (Dy(GeW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>),<sub>2</sub>),  
 例示化合物48 Ba, (Eu(GeMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>),<sub>2</sub>),  
 例示化合物49 Ba, (Eu(PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>),<sub>2</sub>),  
 例示化合物50 Sr, (Eu(PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>),<sub>2</sub>),  
 例示化合物51 Ca, (Eu(PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>),<sub>2</sub>),  
 例示化合物52 Ba, (Sm(PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>),<sub>2</sub>),  
 例示化合物53 Ba, (Tb(PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>),<sub>2</sub>),  
 例示化合物54 Ba, (Dy(PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>),<sub>2</sub>),  
 例示化合物55 Ba, (Eu(AsW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>),<sub>2</sub>),  
 例示化合物56 Ba, (Eu(PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>),<sub>2</sub>),  
 例示化合物57 Ba, (Eu(AsMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>),<sub>2</sub>),  
 例示化合物58 Ba, (Eu(P<sub>2</sub>W<sub>17</sub>O<sub>61</sub>),<sub>2</sub>),  
 例示化合物59 Sr, (Eu(P<sub>2</sub>W<sub>17</sub>O<sub>61</sub>),<sub>2</sub>),  
 例示化合物60 Ca, (Eu(P<sub>2</sub>W<sub>17</sub>O<sub>61</sub>),<sub>2</sub>),

例示化合物61 Mg, (Eu(P<sub>2</sub>W<sub>17</sub>O<sub>61</sub>),<sub>2</sub>),  
 例示化合物62 Cu, (Eu(P<sub>2</sub>W<sub>17</sub>O<sub>61</sub>),<sub>2</sub>),  
 例示化合物63 Ba, (Sm(P<sub>2</sub>W<sub>17</sub>O<sub>61</sub>),<sub>2</sub>),  
 例示化合物64 Ba, (Tb(P<sub>2</sub>W<sub>17</sub>O<sub>61</sub>),<sub>2</sub>),  
 例示化合物65 Ba, (Dy(P<sub>2</sub>W<sub>17</sub>O<sub>61</sub>),<sub>2</sub>),  
 例示化合物66 Ba, (Eu(P<sub>2</sub>Mo<sub>17</sub>O<sub>61</sub>),<sub>2</sub>),  
 例示化合物67 Sr, (Eu(P<sub>2</sub>Mo<sub>17</sub>O<sub>61</sub>),<sub>2</sub>),  
 例示化合物68 Ca, (Eu(P<sub>2</sub>Mo<sub>17</sub>O<sub>61</sub>),<sub>2</sub>),  
 例示化合物69 Mg, (Eu(P<sub>2</sub>Mo<sub>17</sub>O<sub>61</sub>),<sub>2</sub>),  
 例示化合物70 Cu, (Eu(P<sub>2</sub>Mo<sub>17</sub>O<sub>61</sub>),<sub>2</sub>),  
 例示化合物71 Ba, (Sm(P<sub>2</sub>Mo<sub>17</sub>O<sub>61</sub>),<sub>2</sub>),  
 例示化合物72 Ba, (Tb(P<sub>2</sub>Mo<sub>17</sub>O<sub>61</sub>),<sub>2</sub>),  
 例示化合物73 Ba, (Dy(P<sub>2</sub>Mo<sub>17</sub>O<sub>61</sub>),<sub>2</sub>),  
 例示化合物74 Ba, (Eu(As<sub>2</sub>W<sub>17</sub>O<sub>61</sub>),<sub>2</sub>),  
 例示化合物75 Sr, (Eu(As<sub>2</sub>W<sub>17</sub>O<sub>61</sub>),<sub>2</sub>),  
 例示化合物76 Ca, (Eu(As<sub>2</sub>W<sub>17</sub>O<sub>61</sub>),<sub>2</sub>),  
 例示化合物77 Ba, (Sm(As<sub>2</sub>W<sub>17</sub>O<sub>61</sub>),<sub>2</sub>),  
 例示化合物78 Ba, (Tb(As<sub>2</sub>W<sub>17</sub>O<sub>61</sub>),<sub>2</sub>),  
 例示化合物79 Ba, (Dy(As<sub>2</sub>W<sub>17</sub>O<sub>61</sub>),<sub>2</sub>),  
 例示化合物80 Ba, (Eu(As<sub>2</sub>Mo<sub>17</sub>O<sub>61</sub>),<sub>2</sub>),

ポリ酸化合物Aの溶液を構成する溶媒としては、ポリ酸化合物Aを溶解するものであればよいが、具体的には、水等を用いることができる。

また、ポリ酸化合物Aとしても、前記一般式(1)～(3)のいずれかで表されるものから選択することが好ましいが、この場合には、当該ポリ酸化合物Aの水溶液を用いることが好ましい。

既述のポリ酸化合物は、例えば R.D. Peacock と T.J.R. Weakley の論文 (J. Chem. Soc. A, 1971 P 1836～) に記載されている方法に準じて製造することができる。例えば、タングステン酸ナトリウム・二水和物 ( $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 50g を 100 ml の水に溶かし、氷酢酸により pH を 7.2 に調整する。その水溶液を 90℃ に加温して攪拌し、これに硝酸プラセオジム ( $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ ) 溶液を滴下する。濾過した後、5℃ に冷却して析出したナトリウム塩の結晶を集める。これを再び加温した水に溶かし、冷却しながら再結晶させることにより、既述のポリ酸化合物の一例である



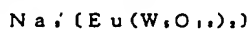
m 以下、好ましくは 10 μm 以下と十分に薄くて、しかも均一な厚さの電場発光層を容易に形成することができ、その結果、電場発光層を十分な輝度で発光させるために必要な駆動電圧が低くてよく、駆動電源の電圧負担を軽減することができ、また、実用的な範囲内の駆動電圧で到達できる発光輝度が高くなり、表示特性が向上する。

#### 〔実施例〕

以下、本発明の実施例を比較例と共に説明するが、本発明はこれらの態様に限定されるものではない。

#### 〔実施例 1〕

ポリ酸化合物 A として、



で表されるポリ酸化合物を用い、その水溶液 200 ml (濃度 10 g/l) を容器に入れ、この容器内の底部に、大きさが 20mm×20mm×1mm のガラス基板の一面にネサ膜からなる導電層を設けてなる支持体を当該導電層が上側となるように沈めた。なお、導電層のうち電場発光層を形成してはならない部

を得る。

析出用化合物としては、ポリ酸化合物Aの溶液に溶解するものであればよいが、具体的には、ポリ酸化合物Aの溶液の種類によって選択される。例えばポリ酸化合物Aの溶液が、前記一般式(1)～(3)のいずれかで表されるポリ酸化合物の水溶液である場合には、例えば塩化バリウム ( $\text{BaCl}_2$ )、塩化カルシウム ( $\text{CaCl}_2$ ) 等の水溶液の形態で用いることができる。

ポリ酸化合物Bの沈着速度と、電場発光層の膜厚は、ポリ酸化合物Aの溶液の濃度や pH を調整したり、あるいは加える析出用化合物の量や濃度、および加えた後の静置時間を調整することによって容易に制御することができる。

以上説明したように本発明の製造方法は、従来の気相堆積法に比較して簡単な方法であり、低コストで簡単な構成の製造装置により、大面積の電場発光層を容易に形成することができる。

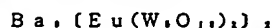
また、本発明の製造方法は、従来の分散型の電場発光層を製造する方法に比較して、膜厚が 50 μ

分にはあらかじめマスキングを行った。

析出用化合物として塩化バリウム ( $\text{BaCl}_2$ ) を用い、その水溶液 20ml (濃度 100 g/l) を前記ポリ酸化合物Aの水溶液に攪拌しながら静かに加え、10分間にわたり静置した。

静置後、容器内から支持体を取り出して乾燥させた。

乾燥した支持体の導電層が設けられた一面側を調べたところ、ポリ酸化合物Aの構成原子である Na 原子が、析出用化合物の構成原子である Ba 原子に置換された構造、すなわち、



で表されるポリ酸化合物Bの沈着層からなる厚さが約 5 μm の電場発光層が形成されていることが確認できた。

以上のようにして製造された電場発光層を備えた支持体を用いて、第 1 図に示すように、当該支持体 1 の電場発光層 2 が形成された側の面に、一面側にアルミニウムの蒸着膜 3 を設けたマイラー 4 の当該蒸着膜 3 が形成されていない他面側を重

ね合わせて、電場発光素子を作製した。なお、第1図において、5はガラス基板、6はネサ膜からなる導電層である。

この電場発光素子の蒸着膜3と導電層6との間に、300 V、1 kHzの交流電圧ACを印加する試験を行ったところ、 $\text{Eu}^{3+}$ による赤色発光が電場発光層2の全面から均一に起こっていることが確認できた。これは、電場発光層2が、薄層であり、厚さが十分に均一であるためと考えられる。

さらに、上記交流電圧ACの電圧の大きさを変化させて、輝度-電圧特性を測定したところ、第2図に示す結果が得られた。

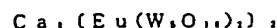
この第2図から明らかなように、本発明の方法により製造された電場発光層を備えた電場発光素子によれば、輝度-電圧特性の立ち上がりが急峻であり、優れた表示特性を発揮するものである。

#### 〔実施例2〕

実施例1において、折出用化合物として、塩化バリウム( $\text{BaCl}_2$ )の水溶液20ml(濃度100g/l)の代わりに、塩化カルシウム( $\text{CaCl}_2$ )

の水溶液20ml(濃度100g/l)を用い、静置時間を20分間に変更したほかは、同様にして電場発光層を形成した。

この電場発光層を調べたところ、ポリ酸化合物Aの構成原子であるNa原子が、折出用化合物の構成原子であるCa原子に置換された構造、すなわち



で表されるポリ酸化合物Bの沈着層からなる厚さが約5μmの電場発光層が形成されていることが確認できた。

以上のようにして製造された電場発光層を備えた支持体を用いて、実施例1と同様にして電場発光素子を作製し、同様にして交流電圧ACを印加する試験を行ったところ、 $\text{Eu}^{3+}$ による赤色発光が電場発光層2の全面から均一に起こっていることが確認できた。

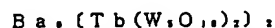
さらに、上記交流電圧ACの電圧の大きさを変化させて、輝度-電圧特性を測定したところ、実施例1と同様の良好な結果が得られた。

#### 〔実施例3〕

実施例1において、ポリ酸化合物Aの水溶液を  
 $\text{Na}_2(\text{Tb}(\text{W}_3\text{O}_{11})_2)_3$

で表されるポリ酸化合物の水溶液200ml(濃度10g/l)に変更したほかは同様にして電場発光層を形成した。

この電場発光層を調べたところ、ポリ酸化合物Aの構成原子であるNa原子が、折出用化合物の構成原子であるBa原子に置換された構造、すなわち



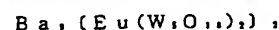
で表されるポリ酸化合物Bの沈着層からなる厚さが約5μmの電場発光層が形成されていることが確認できた。

以上のようにして製造された電場発光層を備えた支持体を用いて、実施例1と同様にして電場発光素子を作製し、同様にして交流電圧ACを印加する試験を行ったところ、 $\text{Tb}^{3+}$ による緑色発光が電場発光層2の全面から均一に起こっていることが確認できた。

さらに、上記交流電圧ACの電圧の大きさを変化させて、輝度-電圧特性を測定したところ、実施例1と同様の良好な結果が得られた。

#### 〔比較例1〕

電場発光特性を有するポリ酸化合物として



を用い、その微粒子をジメチルホルムアミド(溶媒)中にシアノエチルセルロース(有機バインダー)を溶解した溶液に分散して塗布液を調製し、この塗布液を、ガラス基板の一面側にネサ膜からなる導電層が設けられた支持体の当該導電層上に塗布して厚さが約20μmの塗膜を形成し、次いで乾燥して、上記ポリ酸化合物がバインダー中に分散含有された構造の電場発光層を形成した。

以上のようにして製造された電場発光層を備えた支持体を用いて、実施例1と同様にして電場発光素子を作製し、同様にして交流電圧ACを印加する試験を行ったところ、 $\text{Eu}^{3+}$ による赤色発光が得られたが、その発光輝度の均一性が実施例1で得られた電場発光層を用いた場合よりも劣って

いた。これは、この電場発光層の厚さおよびポリ酸化合物の微粒子の粒径や分散状態を均一にすることが困難であるためと考えられる。

さらに、上記交流電圧ACの電圧の大きさを変化させて、輝度-電圧特性を測定したところ、第2図に示す結果が得られた。

この第2図から明らかなように、ポリ酸化合物をバインダー中に分散含有させた構造、すなわち分散型の電場発光層を備えた電場発光素子では、実施例1で得られた電場発光層を備えた電場発光素子に比較して、輝度-電圧特性の立ち上がりが緩やかであり、表示特性が劣っていた。

#### (発明の効果)

以上詳細に説明したように、本発明の電場発光層の製造方法は、ポリ酸化合物Aの溶液中に析出用化合物を溶解させることにより、この溶液中から電場発光特性を有するポリ酸化合物Bを析出させて沈着させる方法であるため、低コストの製造装置により簡単に電場発光層を形成することができ、しかも大面積で、均一な厚さの薄層状の電場

発光層を形成することができる。

また、本発明の製造方法により製造された電場発光層を備えた電場発光素子によれば、実用的な範囲内の駆動電圧で到達できる電場発光層の発光輝度が高くなって、表示特性が向上し、また、十分な輝度で発光させるために必要な駆動電圧が低くてよく、駆動電源の電圧負担を軽減することができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の製造方法により製造された電場発光層を備えた電場発光素子の構成例を示す断面図、第2図は実施例1で得られた電場発光素子の輝度-電圧特性を示すグラフである。

- |             |         |
|-------------|---------|
| 1…支持体       | 2…電場発光層 |
| 3…アルミニウム蒸着膜 |         |
| 4…マイラー      | 5…ガラス基板 |
| 6…導電層       |         |

代理人 弁理士 大井 正彦

図 1

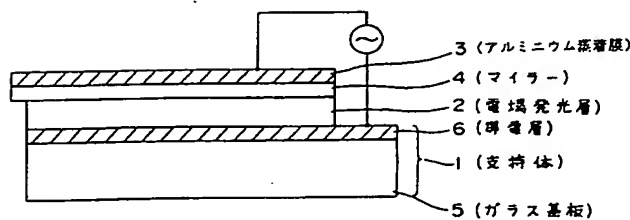


図 2

